BEITRÄGE ZUR THEORIE DER LÖSUNGEN.

VON

L. VEGARD.

(MIT 4 FIGUREN IM TEXT.)

(VIDENSKABS-SELSKABETS SKRIFTER. I. MATH.-NATURV. KLASSE 1906. No. 8.)

UDGIVET FOR FRIDTJOF NANSENS FOND.

CHRISTIANIA.

IN COMMISSION BEI JACOB DYBWAD.

A. W. BRØGGERS BUCHDRUCKEREI.

1906.

Fremlagt i møde i den math.-naturv. klasse 12te oktober 1906 af prof. K. Birkeland.

Beiträge zur Theorie der Lösungen.

Von

L. Vegard.

---

§ 1.

Über die Veränderung der Konzentration in einer binären Lösung, die sich in einem Kraftfelde befindet, wo die Kraft mit der ponderablen Masse proportional ist.

Bei der thermodynamischen Behandlung von flüssigen Gemischen, die aus Stoffen bestehen, die in einander aufgelöst sind, wird immer angenommen, dass die Wirkung der Schwere ausser Betracht gesetzt werden kann. Man setzt mit andern Worten voraus, dass ein »aufgelöstes System« ein homogenes ist, wenn Gleichgewicht eingetreten ist. Daraus folgt, dass die thermodynamischen Funktionen in Bezug auf die Komponenten der Lösung homogen sein werden.

Ist indessen die Lösung der Wirkung einer Kraft unterworfen, die der ponderablen Masse der einzelnen Komponenten proportional ist — z. B. für die Wirkung der Schwere ausgesetzt — wird die Homogenität verloren gehen, da ja der Druck sich in der Flüssigkeit von Ort zu Ort ändert. Ausserdem ist es *a priori* wahrscheinlich, dass auch das Mischungsverhältnis sich in der Lösung ändert, wenn dies im Gleichgewicht ist. Hätten nämlich die Stoffe keinen Trieb dazu sich in einander zu lösen, würde die Schwere bewirken, dass die Komponenten nach der Grösse ihrer Dichte sich auf einander lagerten. Diese Wirkung der Schwere wird nun von dem Lösungstriebe der Stoffe entgegengearbeitet, und es muss sich ein Gleichgewicht einstellen, wo das Mischungsverhältnis der verschiedenen Orten in der Weise variiert, dass der Schwerpunkt des ganzen Systems niedriger liegt, als wenn das System homogen gewesen wäre, aber höher als wenn sich die Stoffe

nicht in einander aufgelöst hätten. Für ein gelöstes System, das der Wirkung der Schwere unterworfen ist, werden die thermodynamischen Funktionen in Bezug auf die Komponenten nicht mehr homogen sein. Sie können doch in der Umgebung eines Punktes als homogen betrachtet werden.

Wir werden im folgenden annehmen, dass wir eine binäre Lösung haben, dass also unser flüssiges System nur aus zwei Komponenten besteht. Wir werden weiter annehmen, dass das Feld, in welchem das System sich befindet, von einem Potential U abhängig ist, das als Funktion der Koordinaten eines rechtwinkeligen Koordinatensystems gegeben sein kann. Die Molekülarmassen seien M_1 und M_2. Ist in einem kleinen Volumelemente der Lösung n_1 Molekülen der ersten, n_2 der zweiten Komponente, ist die Konzentration durch die Gleichung definiert:

$$c = \frac{M_2 n_2}{M_1 n_1}$$

Wir stellen uns jetzt die Aufgabe c als Funktion der Koordinaten zu finden, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, und die Temperatur über die ganze Lösung konstant gehalten wird.

Wenn das System im Gleichgewicht sein soll, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein — eine mechanische und eine thermodynamische. Wird der Druck in einem Punkte der Flüssigkeit mit p bezeichnet, dann giebt die mechanische Gleichgewichtsbedingung:

$$dp = -\varrho\left(\frac{\partial U}{dx}dx + \frac{\partial U}{dy}dy + \frac{\partial U}{\partial z}dz\right) \tag{1}$$

ϱ ist die Dichte der Lösung in dem betrachteten Punkte. Die notwendige Bedingung für das Gleichgewicht ist, dass p eine Funktion der Koordinaten ist, woraus hervorgeht, dass dp ein exaktes Differential sein muss. Demnach müssen wir haben:

$$\frac{\partial\left(\varrho\frac{\partial U}{\partial x}\right)}{\partial y} = \frac{\partial\left(\varrho\frac{\partial U}{\partial y}\right)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial\left(\varrho\frac{\partial U}{\partial x}\right)}{\partial z} = \frac{\partial\left(\varrho\frac{\partial U}{\partial z}\right)}{\partial x}$$

Wird die Differentiation ausgeführt bekommen wir:

$$\frac{\frac{\partial\varrho}{\partial x}}{\frac{\partial U}{\partial x}} = \frac{\frac{\partial\varrho}{\partial y}}{\frac{\partial U}{\partial y}} = \frac{\frac{\partial\varrho}{\partial z}}{\frac{\partial U}{\partial z}} = \frac{\frac{\partial\varrho}{\partial n}}{\frac{\partial U}{\partial n}} = \frac{\frac{\partial\varrho}{\partial n}}{-K}$$

wo K die Resultante der Kraftintensität im Punkte und $\frac{\partial \varrho}{\partial n}$ die Veränderung der Dichte für eine Längeneinheit in der Richtung der Kraft bedeutet.

Da die Dichte im Gleichgewicht eine Funktion der Koordinaten ist, müssen wir haben:

$$d\varrho = \frac{\partial \varrho}{\partial x} dx + \frac{\partial \varrho}{\partial y} dy + \frac{\partial \varrho}{\partial z} dz$$

oder bei Benutzung der obenstehenden Gleichungen:

$$d\varrho = -\frac{\partial \varrho}{\partial n} \frac{1}{K} dU$$

Jetzt haben wir weiter, dass die Konzentration als Funktion von Temperatur, Druck und Dichte gesetzt werden kann. Wird die Temperatur konstant angenommen, bekommen wir:

$$dc = \frac{\partial c}{\partial \varrho} d\varrho + \frac{\partial c}{\partial p} dp$$

Der Wert für $d\varrho$ und dp eingesetzt giebt:

$$dc = -\left(\frac{\partial c}{\partial \varrho} \frac{\partial \varrho}{\partial n} \frac{1}{K} + \frac{\partial c}{\partial p} \varrho\right) \left(\frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + \frac{\partial U}{\partial z} dz\right)$$

Ausserdem müssen wir schreiben können:

(2 a) $$dc = \frac{\partial c}{\partial x} dx + \frac{\partial c}{\partial y} dy + \frac{\partial c}{\partial z} dz$$

Da die beiden Ausdrücke für dc identisch sein müssen, und x, y, z unabhängig Veränderliche sind, müssen wir haben:

$$\frac{\frac{\partial c}{\partial x}}{\frac{\partial U}{\partial x}} = \frac{\frac{\partial c}{\partial y}}{\frac{\partial U}{\partial y}} = \frac{\frac{\partial c}{\partial z}}{\frac{\partial U}{\partial z}} = \frac{\frac{\partial C}{\partial n}}{-K}$$

Wird dies in Gleichung (2 a) eingesetzt, erhält man:

(2 b) $$dc = -\frac{1}{K} \frac{\partial c}{\partial n} dU$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass $dc = 0$, wenn $dU = 0$. Hieraus können wir schliessen, dass die Konzentration im Gleichgewichte über eine Potentialfläche konstant sein muss, und ihren grössten Fall in der Richtung der Kraft besitzt. U und K sind gegebene Grössen. Das einzige, das wir noch zu bestimmen haben, ist $\frac{\partial c}{\partial n}$, oder wie wir es nennen können, der Konzentrationsgradient. Dieser muss bei Zuhülfenahme der

thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung bestimmt werden, die wir hier kurz besprechen wollen.

Erleidet ein System bei konstanter Temperatur eine Veränderung von einem Zustande *o* bis einem Zustande *1*, dann ist die Wärmemenge, die das System während der Veränderung abgiebt, durch die folgende Gleichung, wie bekannt, ausgedrückt:

$$Q = T(S_0 - S_1) + TP$$

Hier bedeutet T die absolute Temperatur, S die Entropie, $T(S_0 - S_1)$ ist die Wärmemenge, die das System abgeben würde, wenn der Prozess reversiebel geleitet gewesen wäre.

Nach dem zweiten Hauptsatze der Wärmelehre ist P eine Grösse, die, für alle Prozesse, die sich von selbst im System abspielen, niemals negativ sein kann.

Wird unser System in der Umgebung des Gleichgewichts betrachtet, kann die lebendige Kraft ausser Betracht gelassen werden, und wir bekommen, laut des ersten Hauptsatzes der Wärmelehre:

$$Q = I_0 - I_1 + A$$

wenn die Wärme in Arbeitseinheiten gemessen wird. I ist die innere Energie und A die zu überwindende äussere Arbeit.

Bei Kombination der beiden Gleichungen bekommen wir:

$$TP = (I_0 \div TS_0) \div (I_1 \div TS_1) + A$$

Hier sind I und S Funktionen von den Veränderlichen des Systems. Wir setzen:

$$I - T\,S = \psi$$

wo ψ eine Funktion ist, die das innere thermodynamische Potential genannt wird. Erleidet das System eine unendlich kleine Veränderung, so erhält man:

$$TdP = -\partial\psi + \partial A$$

Die Bedingung dafür, dass ein System, das bei konstanter Temperatur sich selbst überlassen wird, im Gleichgewicht sein soll, ist jetzt, dass dP für jede Veränderung, die das System erleiden kann, gleich *o* ist[1]. Ist das System bei r unabhängig Veränderlichen $\alpha_1, \alpha_2 \ldots\ldots \alpha_r$ bestimmt, so kann das System r unabhängige Variationen erleiden. Die Gleichgewichtsbedingungen können dann geschrieben werden:

$$(\partial\psi)_{\alpha_1} = (\partial A)_{\alpha_1}$$
$$(\partial\psi)_{\alpha_2} = (\partial A)_{\alpha_2}$$
$$\cdots\cdots \quad \cdots\cdots$$
$$\cdots\cdots \quad \cdots\cdots$$
$$(\partial\psi)_{\alpha_r} = (\partial A)_{\alpha_r}$$

[1] Duhem: Mécanique, Chimique, Tome I, Livre I, P. 89.

Hier bedeutet $(\partial\psi)_{\alpha_r}$ und $(\partial A)_{\alpha_r}$ die Variationen von ψ bezw. A für eine kleine Variation von α_r, wenn die anderen Veränderlichen konstant gehalten werden.

Die Veränderung, die hier in Betracht kommt, ist eine relative Verschiebung der beiden Komponenten in einem Volumelemente. Diese Variation wird gewöhnlich eine kleine Volumveränderung verursachen. Der Druck auf das Element dagegen wird hierdurch nicht geändert. Wird der äussere Druck während der Variation konstant gehalten, wird die äussere Arbeit aus zwei Teilen bestehen, und wir haben:

$$\partial A = -p\partial v + \partial a$$

p ist der Druck, v das Volumen und ∂a die Arbeit, die von der Kraft im Felde wegen der Variation ausgeführt wird. Die Gleichgewichtsbedingung in unserem Falle wird dann:

$$\partial\psi + p\partial v = \partial a$$

und da p konstant ist:

$$\partial(\psi + pv) = \partial a$$

$\psi + pv$ ist das äussere thermodynamische Potential oder das thermodynamische Potential bei konstantem Drucke. Wird diese Funktion mit w bezeichnet bekommen wir:

(3) $$\partial\omega = \partial a$$

Wir werden jetzt ein kleines Volumelement dx, dy, dz betrachten, das n_1 Molekülen der ersten und n_2 der zweiten Komponente enthält. Wir wählen die X-Achse parallel mit der Kraft in dem betrachteten Punkte. Wir können annehmen, dass das thermodynamische Potential für das Element, — mit Wegwerfung von Grössen höherer Ordnung — den Wert hat, den es haben würde, wenn das System homogen wäre und der Druck und die Konzentration den Wert hätten, den sie im Mittelpunkte des Elements besitzen. ω wird für das Element eine homogene Funktion des ersten Grades, und wir erhalten nach einem bekannten Satze von Euler:

$$\omega(M_1 n_1, M_2 n_2, p, T) = M_1 n_1 \frac{\partial\omega}{\partial(M_1 n_1)} + M_2 n_2 \frac{\partial\omega}{\partial(M_2 n_2)}$$

Die beiden partiellen Ableitungen sind wiederum homogene Funktionen des 0ten Grades von den Komponenten. Wir setzen:

$$\frac{\partial \omega}{\partial (M_1 n_1)} = f_1 (c, p, T)$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial (M_2 n_2)} = f_2 (c, p, . T)$$

Der Satz von Euler noch einmal benutzt giebt:

$$M_1 n_1 \frac{\partial^2 \omega}{\partial (M_1 n_1)^2} + M_2 n_2 \frac{\partial^2 \omega}{\partial (M_1 n_1) \partial (M_2 n_2)} = o$$

Wird $f_1 (c, p, T)$ und $f_2 (c, p, T)$ eingeführt, bekommen wir die folgende sehr wichtige Verbindung:

(4) $$\frac{\partial f_1 (c, p, T)}{\partial c} + c \frac{\partial f_2 (c, p, T)}{\partial c} = o$$ [1]

Wird f_1 und f_2 in die Gleichung für w eingeführt bekommen wir:

$$\omega = M_1 n_1 f_1 (c, p, T) + M_2 n_2 f_2 (c, p, T)$$

Lässt man x um eine kleine Grösse $\triangle x = dx$ zunehmen, entsteht ein neues Element von derselben Grösse wie das ursprüngliche. (Siehe Fig. 1.)

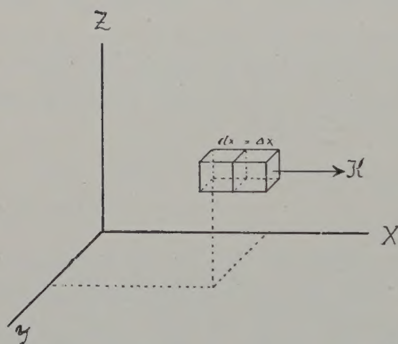


Fig. 1.

In diesem Elemente wird der Druck durchschnittlich ein anderer sein, ausserdem wird noch das Mischungsverhältnis ein anderes. Die Molekülzahlen des neuen Elements seien $n_1 + dn_1$ und $n_2 + dn_2$. Hierdurch wird die folgende Änderung der Konzentration hervorgebracht:

(5) $$dc = c \left(\div \frac{dn_1}{n_1} + \frac{dn_2}{n_2} \right)$$

Für das thermodynamische Potential des zweiten Elements erhält man, wenn Grössen zweiter und höherer Ordnung vernachlässigt werden:

$$\omega' = w + M_1 f_1 dn_1 + M_2 f_2 dn_2 + M_1 n_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial c} + c \frac{\partial f_2}{\partial c} \right) dc$$
$$+ M_1 n_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial p} + c \frac{\partial f_2}{\partial p} \right) dp$$

[1] Duhem: Mécanique Chimique Tome III Livre VI P. 5.

Hier bedeutet dn_1, dn_2, dc, dp die durchschnittlichen Veränderungen der vier Grössen n_1, n_2, c, p von einem Elemente zum anderen, oder besser, die Veränderungen, die diese Grössen erleiden, wenn wir vom Mittelpunkte des ersten zum Mittelpunkte des zweiten Elements gehen. Wir können demnach schreiben:

$$dn_1 = \frac{\partial n_1}{\partial x} . dx \qquad dn_2 = \frac{\partial n_2}{\partial x} dx,$$

$$dc = \frac{\partial c}{\partial x} dx, \qquad dp = \frac{\partial p}{\partial x} dx$$

und wenn die Gleichungen (1) und (4) in Betracht gezogen werden, erhält man:

$$\text{(6a)} \quad \omega' = \omega + \left[M_1 f_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} + M_2 f_2 \frac{\partial n_2}{\partial x} + M_1 n_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial p} + c \frac{\partial f_2}{\partial p}\right) \varrho K\right] dx$$

Es muss jetzt bemerkt werden, dass n_1 und n_2 nicht unabhängig von einander variieren; denn in den beiden Elementen muss immer so viel von beiden Stoffen sein, dass das Volumenelement voll von Flüssigkeit gehalten wird.

Wir werden annehmen, dass die Molekülarvolumen der Komponenten bei der Konzentration c mit v_1, bezw. v_2 bezeichnet werden.

Für das Volumen des ersten Elements erhält man:

$$dx . dy . dz = v_1 n_1 + v_2 n_2$$

In dem andern ist die Konzentration eine andere und der Druck ein anderer. Wir werden indessen die Flüssigkeit incompressibel annehmen, und die Änderung des Volumens mit dem Drucke ausser Betracht lassen. Die Molekülarvolumen der beiden Komponenten des zweiten Elements werden dann:

$$\left(v_1 + \frac{\partial v_1}{\partial c} dc\right) \text{ und } \left(v_2 + \frac{\partial v_2}{\partial c} dc\right)$$

und das Volumen des zweiten Elements wird:

$$\left(v_1 + \frac{\partial v_1}{\partial c} dc\right)(n_1 + dn_1) + \left(v_2 + \frac{\partial v_2}{\partial c} dc\right)(n_2 + dn_2) = dxdydz$$
$$= v_1 n_1 + v_2 n_2$$

Setzen wir der Kürze wegen:

$$k_1 = v_1 - \left(\frac{\partial v_1}{\partial c} + \frac{M_1}{M_2} c \frac{\partial v_2}{\partial c}\right) c$$
$$k_2 = v_1 + \left(\frac{\partial v_2}{\partial c} + \frac{M_1}{M_2} c \frac{\partial v_2}{\partial c}\right) \frac{M_2}{M_1}$$

bekommen wir:

$$k_1 dn_1 + k_2 dn_2 = o$$

Oder, da dn_1 und dn_2 Variationen sind, die derselben Variation dx entsprechen:

(7 a) $$k_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} + k_2 \frac{\partial n_2}{\partial x} = o$$

Wird $\frac{\partial n_1}{\partial x}$ zwischen Gleichung (6 a) und (7 a) eleminiert erhält man:

(6 b) $$\omega' = \omega + \left[\left(M_1 f_1 - \frac{k_1}{k_2} M_2 f_2\right) \frac{dn_1}{\partial x} + M_1 n_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial p} + c \frac{\partial f_2}{\partial p}\right) \varrho K\right] dx$$

Das thermodynamische Potential für die beiden Elemente zusammen genommen wird:

$$\omega' + \omega = 2\,\omega + \left[\left(M_1 f_1 - \frac{k_1}{k_2} M_2 f_2\right) \frac{\partial n_1}{\partial x} + M_1 n_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial p} + c \frac{\partial f_2}{\partial p}\right) \varrho K\right] dx$$

Um die Bedingung des Gleichgewichts zu finden, müssen wir eine kleine Variation vornehmen, die darin besteht, dass die Massen $M_1 \varepsilon n_1$ und $M_2 \varepsilon n_2$ vom ersten bis zum zweiten Elemente geführt werden. Diese Variationen εn_1 und εn_2 sind indessen nicht von einander unabhängig, sondern durch die Gleichung verbunden:

(7 b) $$v_1 \varepsilon n_1 + v_2 \varepsilon n_2 = o$$

Diese Beziehung gilt mit voller mathematischen Strenge nur unter der Voraussetzung, dass die Molekülarvolumen nicht mit der Konzentration variieren. Doch muss, was wir auch später zeigen werden, das Resultat wegen der Kontinuität der Natur auch für solche Lösungen eine annähernde Geltung haben, für welche die Kontraktion gering ist, und dies ist tatsächlich für die meisten Lösungen der Fall.

Das thermodynamische Potential unseres Doppelelements nach der Variation können jetzt gefunden werden, indem wir das Potential eines jeden Elements für sich berechnen. Das thermodynamische Potential nach der Variation für das erste Element wird:

$$\omega_1 = \omega - \left(M_1 f_1 - \frac{v_1}{v_2} M_2 f_2\right) \varepsilon n_1$$

für das zweite:

$$\omega_1' = \omega + \left[\left(M_1 f_1 - \frac{k_1}{k_2} M_2 f_2\right)\frac{\partial n_1}{\partial x} + M_1 n_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial p} + c\frac{\partial f_2}{\partial p}\right)\varrho K\right] dx$$

$$+ \left(M_1 f_1 - \frac{v_1}{v_2} M_2 f_2\right)\varepsilon n_1 + \left[\left(M_1 \frac{\partial f_1}{\partial c} - \frac{k_1}{k_2} M_2 \frac{\partial f_2}{\partial c}\right)\frac{\partial n}{\partial x}\varepsilon c\right.$$

$$\left. + \varrho K \left(M_1 \frac{\partial f_1}{\partial p} - \frac{v_1}{v_2} M_2 \frac{\partial f_2}{\partial p}\right)\varepsilon n_1 + M_1 n_1 \varrho K \left(\frac{\partial^2 f_1}{\partial c \partial p} + c \frac{\partial^2 f_2}{\partial c \partial p}\right)\varepsilon c\right] dx$$

Man hätte bei einer oberflächlichen Betrachtung glauben können, dass auch ϱ hier variiert werden sollte, weil ja die Dichte eine Funktion der Konzentration ist. Wir müssen uns indessen erinnern, dass ϱ die durchschnittliche Dichte zwischen den Mittelpunkten der Elemente ist, und bei diesem relativen Austausche der Masse wird nichts aus dem ganzen Doppelelemente geführt. Die durchschnittliche Dichte behält ihren Wert unverändert, und die Druckänderung zwischen den Mittelpunkten wird durch die Variation nicht beeinflusst. Obenstehenden Ausdruck für ω'_1, können wir beträchtlich vereinfachen, indem wir

$$\frac{\partial^2 f_1}{\partial c \partial p} + \frac{\partial^2 f_2}{\partial c \partial p} c = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial f_1}{\partial c} + c\frac{\partial f_2}{\partial c}\right) = 0 \qquad \text{haben.}$$

Weiter haben wir, wie später gezeigt wird:

$$(8) \qquad \begin{cases} k_1 = v_1 \quad , \quad k_2 = v_2 \\ M_1 \dfrac{\partial f_1}{\partial p} - M_2 \dfrac{v_1}{v_2} \dfrac{\partial f_2}{\partial p} = 0 \end{cases}$$

Der Ausdruck für ω'_1 nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\omega_1' = \omega' + \left(M_1 f_1 - \frac{v_1}{v_2} M_2 f_2\right)\varepsilon n_1 + \left(M_1 \frac{\partial f_1}{\partial c} - \frac{v_1}{v_2}\frac{\partial f_2}{\partial c} M_2\right)\frac{\partial n_1}{\partial x}\varepsilon c dx$$

Mit Hülfe der Gleichungen (4) . (7 a) . (7 b) und (8) erhält man:

$$dc = -c\left(\frac{1}{n_1} - \frac{v_1}{v_2}\frac{1}{n_2}\right) dn_1$$

$$\varepsilon c = -c\left(\frac{1}{n_1} - \frac{v_1}{v_2}\frac{1}{n_2}\right)\varepsilon n_1$$

und wir bekommen:

$$\frac{\partial n_1}{\partial x}\varepsilon c = \frac{\partial c}{\partial x}\varepsilon n_1$$

Wird dies in die Gleichung für ω_1' eingesetzt, bekommen wir zuletzt für die ganze Variation des thermodynamischen Potentials:

$$(9\,a) \qquad \partial\omega = (\omega_1 + \omega_1') - (\omega + \omega') = \left(M_1 \frac{\partial f_1}{\partial c} \div \frac{v_1}{v_2} M_2 \frac{\partial f_2}{\partial c}\right) \frac{\partial c}{\partial x} \varepsilon n_1 dx$$

Wir müssen noch die Arbeit finden, welche die Kraft während der Variation ausgeführt hat. Die Massen sind durchschnittlich um eine Strecke dx in der Richtung der Kraft geführt worden, und wir bekommen demnach:

$$\partial a = K\,.\,(M_1 \varepsilon n_1 + M_2 \varepsilon n_2)\,dx$$

oder bei Benutzung der Gleichung (7 b):

$$(9\,b) \qquad \partial a = K\left(M_1 - \frac{v_1}{v_2} M_2\right) \varepsilon n_1 dx$$

Werden die gefundenen Werte für ∂a und $\partial\omega$ [Gleichung (9 a) und (9 b)] in die Gleichung (3) eingesetzt, bekommen wir als Bedingung des Gleichgewichts:

$$\left(\frac{M_1}{v_1} \frac{\partial f_1(c, p, T)}{\partial c} - \frac{M_2}{v_2} \frac{\partial f_2(c, p, T)}{\partial c}\right) \frac{\partial c}{\partial x} = K\left(\frac{M_1}{v_1} - \frac{M_2}{v_2}\right)$$

Eliminieren wir $\frac{\partial f_2}{\partial c}$ mit Hülfe der Gleichung (4) und schreiben wir mit Rücksicht auf die Gleichung (2) n statt x, so erhält man:

$$(10\,a) \qquad \underline{\frac{\partial f_1(c, p, T)}{\partial c}\left(\frac{M_1}{v_1} + \frac{1}{c} \frac{M_2}{v_2}\right) \frac{\partial c}{\partial n} = K\left(\frac{M_1}{v_1} - \frac{M_2}{v_2}\right)}$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass wenn die Lösung im Gleichgewicht sein soll, *ist der Konzentrationsgradient in jedem Punkte der Kraft proportional.*

In die Gleichung (10 a) wollen wir versuchen Grössen einzuführen, die mehr unmittelbar zugänglich sind, und beginnen damit, andere Werte für die Verhältnisse $\frac{M_1}{v_1}$ und $\frac{M_2}{v_2}$ zu finden. Diese Grössen bedeuten ja die Molekülarmasse durch das Molekülarvolumen dividiert. Um die Bedeutung dieser Grössen klar zu machen, denken wir uns, dass wir ein sehr grosses Quantum von der Lösung bei der Konzentration c haben. Wird die Flüssigkeit die Masse M_1 der ersten oder M_2 der zweiten Komponente zugeführt, dann wird das Volumen um die Grössen v_1, bezw. v_2 zunehmen. Statt eines unendlichen Quantums, können wir ein endliches betrachten und der Lösung unendlich kleine Massen $M_1 dn_1$

und $M_2 dn_2$ zuführen. Dadurch werden die Volumen um dv_1 und dv_2 vergrössert und wir haben somit:

$$\frac{M_1}{v_1} = \frac{M_1 dn_1}{dv_1} \text{ und } \frac{M_2}{v_2} = \frac{M_2 dn_2}{dv_2}$$

Ist das ganze Volumen der Lösung V, haben wir:

$$\varrho \,.\, V = M_1 n_1 + M_2 n_2$$

Wird der Lösung eine Masse $M_1 dn_1$ zugeführt, erhält man:

$$\varrho dv_1 + V d\varrho = M_1 dn_1 \quad \text{und:}$$

$$\varrho dv_1 + \frac{M_1 n_1 + M_2 n_2}{\varrho} \frac{\partial \varrho}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial n_1} dn_1 = M_1 dn_1$$

Hieraus ergibt sich nach einer einfachen Rechnung:

(11 a)
$$\frac{M_1}{v_1} = \frac{\varrho^2}{\varrho + c(1+c)\frac{\partial \varrho}{\partial c}}$$

Wird die zweite Komponente auf ähnliche Weise behandelt, erhält man:

(11 b)
$$\frac{M_2}{v_2} = \frac{\varrho^2}{\varrho - (1+c)\frac{\partial \varrho}{\partial c}}$$

Mit Hülfe der Gleichungen (11 a) und (11 b) können wir leicht den folgenden Ausdruck beweisen:

$$\frac{\partial v_1}{\partial c} + c \frac{M_1}{M_2} \frac{\partial v_2}{\partial c} = 0$$

woraus unmittelbar die Gleichungen:

$$k_1 = v_1 \text{ und } k_2 = v_2 \text{ folgen.}$$

Infolge einer bekannten Eigenschaft des thermodynamischen Potentials haben wir:

$$\frac{\partial \omega}{\partial p} = V$$

Werden die Werte für ω und V hier eingesetzt, und bilden wir die partiellen Ableitungen in Bezug auf $M_1 n_1$ und $M_2 n_2$ bekommen wir:

$$\frac{\partial f_1}{\partial p} = \frac{\varrho + c(1+c)}{\varrho^2} \frac{\partial \varrho}{\partial c} = \frac{v_1}{M_1}$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial p} = \frac{\varrho - (1+c)}{\varrho^2} \frac{\partial \varrho}{\partial c} = \frac{v_2}{M_2}$$

Dies ergiebt:
$$\frac{M_1}{v_1}\frac{\partial f_1}{\partial p} - \frac{M_2}{v_2}\frac{\partial f_2}{\partial p} = 0$$

Die Richtigkeit der Gleichungen (8) ist hiermit bewiesen.

Wenn die gefundenen Ausdrücke für $\frac{M_1}{v_1}$ und $\frac{M_2}{v_2}$ in die Gleichung (10 a) hineingesetzt werden, so giebt eine einfache Rechnung:

10 b)
$$\varrho \frac{\partial f_1(c, p, T)}{\partial c}\frac{\partial c}{\partial n} = -c(1+c)\frac{\partial \varrho}{\partial c} K$$

Auf diese Weise sehen wir, dass wir nur mit Hülfe der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung eine Bestimmung des Konzentrationsgradients erhalten haben. Das Resultat ist deshalb unabhängig von jeder Hypothese über die innere Konstitution der Lösung. Doch kann die Formel in mathematischem Sinne nicht als exakt angesehen werden. Wir haben im Laufe der Entwickelung angenommen, dass die Flüssigkeit incompressiebel ist, und das die Molekülarvolumen sich nicht viel mit der Konzentration ändern, was doch dem thatsächlichen Verhalten sehr nahe entspricht.

In unserem Ausdrucke für den Konzentrationsgradient ist noch die Funktion $f_1(c, p, T)$ zu bestimmen. Von dieser wissen wir vorläufig nur, dass sie eine der beiden Stoffe karakteristische Funktion ist, die dem thermodynamischen Potentiale in naher Beziehung steht. Bei Duhem[1] ist die Funktion für Lösungen gefunden, wo die Konzentration klein ist, ɔ: für die sogenannten verdünnten Lösungen.

Weiter hat van Laar[2] mit dem Ausgangspunkte in der Zustandsgleichung Van der Waals eine algemeinere Gleichung aufgestellt, die auch für konzentrierte Lösungen eine annäherende Geltung haben soll.

Wir werden indessen hier statt $f_1(c, p, T)$ einen für die unmittelbare Vorstellung mehr zugänglichen Begriff einführen — nämlich der osmotische Druck. Nicht so zu verstehen, dass die Lösung als solche in eigentlichem Sinne einen osmotischen Druck zugeschrieben werden kann; wir werden aber annehmen, dass die Lösung und Lösungsmittel auf beiden Seiten einer halbdurchlässigen Wand im Gleichgewicht ist. Die Differenz zwischen den hydrostatischen Drücken der beiden Seiten der Membrane — der osmotische Druck π — steht jetzt in der folgenden einfachen Verbindung mit der Funktion $f_1(c, p, T)$.

(12)
$$f_1(0, p, T) - f_1(c, p, T) = \frac{1}{\varrho_0}\pi$$

[1] Mécanique Climique Tome III Livre VI. Pag. 44.

[2] Siehe: J. J. van Laar: Sechs Vorträge über das thermodynamishe Potential, 1906, P. 85.

ϱ_0 ist die Dichte des reinen Lösungsmittels, indem wir in der ganzen Entwickelung mit Masseneinheiten gerechnet haben. p ist der Druck auf die Seite der Membrane, wo die Lösung sich befindet. Um diese Gleichungen in unserem Falle anzuwenden, müssen wir uns deshalb denken, dass wir schon die Lösung unter diesen Druck gesetzt haben. Wird die Gleichung (12) in Bezug auf c partiell abgeleitet, erhält man:

$$-\frac{\partial f_1(c, p, T)}{\partial c} = \frac{1}{\varrho_0}\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_p$$

$\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_p$ bedeutet die Änderung des osmotischen Druckes für eine Einheit der Konzentrationsänderung, wenn die Temperatur und der Druck in der Lösung konstant gehalten werden. Dies in die Gleichung (10 b) eingesetzt ergiebt:

$$\text{(10 c)} \qquad \left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_p \frac{\partial c}{\partial n} = \frac{\varrho_0}{\varrho} c(1+c)\frac{\partial \varrho}{\partial c} \,.\, K\,.$$

Es muss bemerkt werden, dass diese Gleichung für jede Konzentration gültig ist.

Wird der Wert für $\frac{\partial c}{\partial n}$ in Gleichung (2) eingesetzt erhält man:

$$\text{(13 a)} \qquad dc = -\frac{\varrho_0}{\varrho} \frac{c(1+c)}{\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_p} \frac{\partial \varrho}{\partial c}\, dU$$

Die Grössen $\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_p$, $\frac{\partial \varrho}{\partial c}$ und ϱ sind für das betrachtete flüssige Gemisch bestimmte stetige Funktionen von c, p und T. Da wir die Flüssigkeit als inkompressiebel betrachtet haben und da $\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_p$ mit grosser Annäherung vom Drucke unabhängig ist, können wir die drei Grössen als Funktion von c und T allein betrachten. Der Ausdruck (13 a) ist dann ein exaktes Differential, und wir bekommen bei der Intigration:

$$\text{(13 b)} \qquad \int \frac{\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_p \varrho}{\varrho_0 c(1+c)\frac{\partial \varrho}{\partial c}}\, dc = U$$

Der Ausdruck links giebt integriert eine Funktion der Konzentration, die doch als Parameter die Temperatur, aber nicht den Druck enthält. Bei Gleichung (13 b) ist somit die Konzentration als Funktion der Koordinaten bestimmt worden.

Wir werden ein Paar spezielle Fälle betrachten:

1) Die Lözung ist der Wirkung der Schwere ausgesetzt. Dann haben wir:

$$U = gh + \text{konstant.}$$

g ist die Beschleunigung der Schwere, h die Höhe über einen festen Horizontalplan. Dies in Gleichung (13 a) eingesetzt ergiebt:

(10 d)
$$dc = -\frac{\varrho_0}{\varrho} \frac{c(1+c)}{\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_p} \frac{\partial \varrho}{\partial c} g \, \partial h$$

2) Die Lösung befindet sich in einem Gefäss, das sich mit konstanter Geschwindigkeit um eine vertikale Achse dreht. Es wird angenommen, dass die Flüssigkeit der Bewegung des Gefässes folgt. Wir werden das Potential U suchen, das sich auf ein Koordinatensystem bezieht, wo die Z-Achse mit der Rotationsachse zusammenfällt und die beiden anderen Achsen der Bewegung folgen. Dann erhält man:

$$dU = g\,dz - \gamma^2 (x\,dx + y\,dy)$$ und somit

(10 c)
$$dc = \frac{\varrho_0}{\varrho} \frac{c(1+c)}{\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_p} \frac{\partial \varrho}{\partial c} \left[\gamma^2 \cdot (x\,dx + y\,dy) - g\,dz\right]$$

Für die Resultante der Kraftintensität in dem betrachteten Punkte erhält man weiter:

$$K = \sqrt{g^2 + \gamma^4 (x^2 + y^2)} = \sqrt{g^2 + \gamma^4 R^2}$$

Da der Konzentrationsgradient der Kraft proportional ist, sehen wir, wenn c und $\frac{\partial \varrho}{\partial c}$ nicht sehr klein sind, dass es möglich wäre, R ung γ so gross zu machen, dass wir eine ganz beträchtliche Änderung der Konzentration von Ort zu Ort erhielten. Man müsste mit anderen Worten erwarten, dass Lösungen, für welche $\frac{\partial \varrho}{\partial c}$ einen nicht geringen Wert hat, theilweise separiert werden könnten, auf ähnliche Weise wie Milch und Sahne in einem Separator getrennt werden. Doch wird die Trennung hier niemals eine vollständige sein können. Ausserdem wird es

mit grossen Schwierigkeiten verbunden sein, den Versuch auszuführen. Damit die Trennung sichtbar gemacht werden konnte, musste die Drehung lange vor sich gehen, — weil die Diffussionsgeschwindigkeit sehr gering ist — und die Bewegung gleichförmig sein. Weiter musste Temperaturdifferentzen vermieden werden, da sonst Strömungen in der Flüssigkeit entstehen würden.

Von dem Ausdrucke für den Konzentrationsgradient sehen wir, dass er — unabhängig von der Grösse der Kraft —, gleich o ist, wenn $\frac{\partial \varrho}{\partial c}$ bei der gegenwärtige Konzentration gleich o ist. Für eine solche Lösung wird somit $dc = o$, und die Konzentration wird über der ganzen Lösung konstant sein. Wir nehmen an, dass wir nur mit der Wirkung der Schwere zu thun haben und wir werden den Ausdruck (10d) näher betrachten. Ist hier $\frac{\partial \varrho}{\partial c}$ positiv, wird die Dichte mit der Konzentration wachsen, und die Konzentration wird mit der Höhe abnehmen. Wenn $\frac{\partial \varrho}{\partial c}$ negativ ist, wächst die Konzentration aufwärts. Hieraus ergiebt sich somit, was wir am Anfang dieses Aufsatzes ausgesprochen haben, dass der Schwerpunkt der Lösung durch die Kraft in beiden Fällen erniedrigt wird.

Für jede Lösung kann, mit konstant gehaltener Temperatur und Druck, die Dichte als Funktion der Konzentration betrachtet werden. Diese Funktion kann auf die bekannte Weise dargestellt werden, indem ϱ der Abstand von dem Punkte zu einem festen Linienstück $A—B$ (fig. 2) proportional gesetzt wird, und c durch das Verhältnis der Abstände von dem Punkte bis zwei auf $A—B$ senkrecht stehenden Linien bestimmt ist. Jede Lösung giebt eine Kurve. In einem Punkte, wo $\frac{\partial \varrho}{\partial c}$ gleich o ist, ist die Tangente der Linie $A—B$ parallel, und die Dichte hat für diesen Konzentration ein intermediäres Maximum (oder Minimum). Wenn ϱ eine Ganze nicht liniäre Funktion von c ist, wäre es immer möglich einen oder mehrere Werte der Konzentration zu finden, für welche $\frac{\partial \varrho}{\partial c}$ gleich o ist. Sollen indessen diese Werte eine physikalische Bedeutung haben, müssen sie positiv und reell sein, ausserdem innerhalb des Löslichkeitgebiets liegen. In der That werden wir finden, dass es für die meisten Lösungen kein Mischungsverhältnis giebt, für welches die Konzentration über die ganze Lösung konstant ist. Da die Kontraktion bei Auflösung klein ist, können wir schliessen, dass die Lösungen, für welche der Gradient verschwindet, aus Komponenten bestehen muss, deren Dichte wenig von einander verschieden sind.

Diese Verhältnisse sind durch die beigefügte Figur 2 dargestellt worden, wo wir uns gedacht haben, dass vier Stoffe S_1, S_2, S_3 und S_4 in demselben Lösungsmittel O aufgelöst worden sind. Die Dichtigkeitskurve wird entweder überall steigen, wie OS_1, oder fallen, wie OS_4. Nur solche Kurven, die fast horizontal laufen, können Maximalpunkte besitzen.

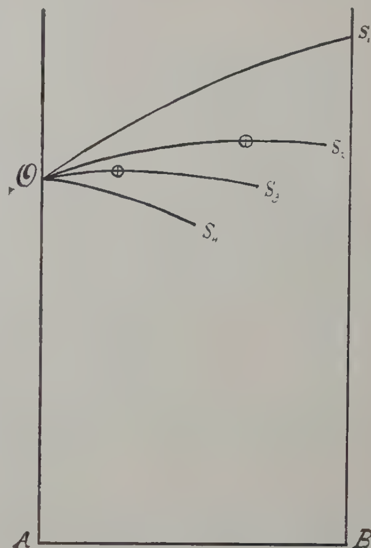


Fig. 2.

Wir werden zuletzt einen Vergleich zwischen Lösungen und Gasen in dieser Beziehung anstellen. Für Gase haben wir, wenn die absolute Dichte mit σ bezeichnet wird:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial h} = -\frac{M_1' g}{RT} \sigma \tag{14 a}$$

Wo R die Gaskonstante auf der Molekülarmasse M_1' bezogen ist.

Um einen Ausdruck für die Lösung zu erhalten, der mit diesem vergleichbar ist, müssen wir eine andere Definition der Konzentration einführen, indem wir jetzt mit der Konzentration die Masse des aufgelösten Stoffes in der Volumeneinheit verstehen. Wird die dergestalt definierte Konzentration mit C bezeichnet, erhält man die Transformationsgleichungen:

$$C\left(\frac{1}{c} + 1\right) = \varrho$$

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_p = \left(\frac{\partial \pi}{\partial C}\right)_p \frac{dC}{dc}$$

$$\frac{\partial c}{\partial h} = \frac{\partial C}{\partial h} \frac{\partial c}{\partial C}$$

Dies in Gleichung (10d) eingesetzt giebt somit:

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial C}\right)_p \frac{\partial C}{\partial h} = -\frac{\varrho_0}{\varrho} c (1 + c) \frac{\partial \varrho}{\partial c} g \tag{10 e}$$

Den Ausdruck rechts wollen wir nicht transformieren. Ist die Lösung nicht sehr konzentriert, hat man annähernd:

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial C}\right)_p = \frac{1}{M_1} RT$$

R hat denselben Wert wie früher. Dies eingesetzt ergiebt somit:

$$\frac{\partial C}{dh} = -\frac{\varrho_0}{\varrho}\frac{M_1}{RT}c\left(1 + c\frac{\partial\varrho}{\partial c}g\right) \tag{14 b}$$

Ein Blick auf die Gleichungen (14 a) und (14 b) wird uns sogleich zeigen, dass Lösungen und Gase in Bezug auf die Veränderung der Konzentration mit der Höhe sich fundamental verschieden verhalten. So wird z. B. für Lösungen $\frac{\partial C}{\partial h}$ gleich o sein können, ohne dass die Konzentration selbst gleich o ist, und dies kann ebensogut für die grössten Konzentrationen stattfinden. Für Gase wird dagegen der Konzentrationsfall niemals gleich o werden, sondern sich allein den Wert o nähern, wenn die Dichte unendlich abnimmt. Doch möchte man sagen, dass Lösungen und Gase sich gegen Übereinstimmung bei unendlich grosser Verdünnung nähern, weil dann sowohl $\frac{\partial C}{\partial h}$ als $\frac{\partial \sigma}{\partial h}$ sich o nähern. Die Analogie zwischen Lösungen und Gasen hat Van Laar im dem oben genannten Werke von einem anderen Gesichtspunkte aus behandelt, und kommt zu demselben Resultat, dass nur bei unendlicher Verdünnung eine angenäherte Übereinstimmung eintritt, während die Ähnlichkeit für konzentrierte Lösungen verloren geht.

In der folgenden Tabelle ist $\frac{\partial C}{\partial h}$ nach Gleichung (14 b) für wässerige Rohrzucker- und Kaliumhydratlösungen für einige Konzentrationen berechnet worden[1]. Die Zahlen sind auf das absolute Maassystem bezogen. $\frac{\partial C}{\partial h}$ ist also von der Dimention $\left|\text{Masse-Länge}^{-4}\right| = \left|\text{gr. cm.}^{-4}\right|$

	Rohrzucker-Lösung		*KOH*-Lösung	
c	$\frac{\partial\varrho}{\partial c}$	$\frac{\partial C}{\partial h}$	$\frac{\partial\varrho}{\partial c}$	$i.\frac{\partial C}{\partial h}$
1/19	0.380	$2.87 . 10^{-7}$	0.720	$0.87 . 10^{-7}$
1/9	0.337	5.57 -	0.720	1.87 -
3/17	0.311	8.49 -	0.650	2.72 -
1/4	0.286	11.50 -	0.700	4.23 -
1/3	0.260	14.55 -	0.590	4.85 -
1	0.138	31.20 -	0.32	9.45 -

Hinsichtlich der Berechnung für die Kaliumhydratlösung müssen wir bemerken, dass eine solche Lösung als dissoziiert angenommen wird. Eine solche Lösung ist dann nicht in eigentlichem Sinne binär. Da

[1] Die Dichtebestimmungen sind aus den Tabellen von Landolt und Börnstein genommen.

indessen die elektrische Wirkung zwischen den Jonen gegenüber der der Schwerkraft sehr gross ist, können wir hier annehmen, dass die Jonenpaare durch die Schwere nicht getrennt werden können. Hieraus folgt, dass die Gleichung (10 a) auch für elektrolyten eine sehr angenäherte Geltung hat. Dass diese Annahme gemacht werden kann, geht auch daraus hervor, dass sonst die Schwere eine elektrische Verschiebung verursachen würde.

Die Gleichung (14 b) können wir indessen nicht ohne weiteres auf Elektrolyten anwenden. Dagegen können wir setzen:

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial C}\right)_p = i \cdot \frac{1}{M} \cdot RT$$

wo i die von Van't Hoff eingeführte Dissoziationskonstante ist, die doch gewöhnlich von der Konzentration abhängig ist. Wir bekommen somit:

$$i \frac{\partial C}{\partial h} = -\frac{\varrho_0}{\varrho} \frac{M_1}{RT} c(1+c) \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial c} g$$

§ 2.

Über die Variation des osmotischen Druckes mit dem äusseren Drucke.

In § I ist der osmotische Druck schon erwähnt worden und ebenso was damit zu verstehen ist. Auf diese Weise definiert wird der osmotische Druck ausser von Temperatur und Konzentration auch von dem Drucke abhängen, für welchen die Flüssigkeit auf einer Seite der Membrane ausgesetzt worden ist. Passiert man die Membrane von der Lösung zum Lösungsmittel wird der hydrostatische Druck von p bis p_0 fallen und der osmotische Druck π ist durch die Gleichung definiert:

(1) $$\pi = p - p_0$$

jetzt haben wir zugleich

(2 a) $$\pi = \varphi(c, p, T)$$

und wenn p aus Gleichung (1) eingesetzt wird

$$\pi = \varphi(c, \pi + p_0, T)$$

Diese in Bezug auf π aufgelöst giebt:

(2 b) $$\pi = \varphi_0(c, p_0, T)$$

Es ist demach gleichgültig, ob wir π als Funktion von p oder p_0 betrachten.

Wir werden jetzt versuchen, den Einfluss des äusseren Druckes auf dem osmotischen zu finden. Zu dem Zwecke wollen wir die partiellen Ableitungen von π in Bezug auf p oder p_0 — also die Grösse $\frac{\partial \pi}{\partial p}$ oder $\frac{\partial \pi}{\partial p_0}$ — finden. Wir werden annehmen, dass wir in einer ponderabelen Flüssigkeit einen ponderablen Stoff aufgelöst haben. Die Lösung ist durch eine halbdurchlässige Wand vom Lösungsmittel getrennt. Die Membrane bildet eine geschlossene Fläche, die wir uns durch eine Gleichung $\psi\,(x, y, z) = o$ gegeben denken (Fig. 3).

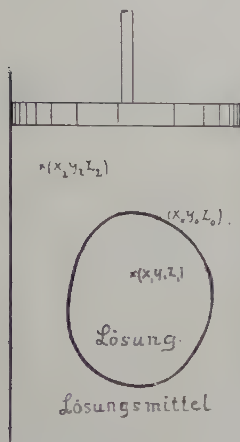


Fig. 3.

Wir werden weiter annehmen, was sich in der That nicht realisieren lässt, das die Membrane unendlich dünnwändig ist, gleichzeitig damit, dass sie grosse Drücke dulden kann. (Dies kann annähernd erreicht werden, wenn man die Membrane in einer Thonzelle befestigt).

Wir betrachten das System, nachdem der ideale Gleichgewichtszustand eingetreten ist. So lange wir uns in der einen Flüssigkeit befinden, muss die gewöhnliche Bedingung für das mechanische Gleichgewicht erfüllt sein. Laut Gleichung (1) § 1 erhält man dann:

1) für die Umgebung eines Punktes $(x_1\, y_1\, z_1)$ der Lösung

$$dp = -\varrho\left(\frac{\partial U(x_1 y_1 z_1)}{\partial x}\,dx + \frac{\partial U(x_1 y_1 z_1)}{\partial y}\,dy + \frac{\partial U(x_1 y_1 z_1)}{\partial z}\,dz\right)$$

2) für einen Punkt $(x_2\, y_2\, z_2)$ des Lösungsmittels:

$$dp_0 = -\varrho_0\left(\frac{\partial U(x_2 y_2 z_2)}{\partial x}\,dx + \frac{\partial U(x_2 y_2 z_2)}{\partial y}\,dy + \frac{\partial U(x_2 y_2 z_2)}{\partial z}\,dz\right)$$

U bedeutet wie früher das Potential für das Feld, das dem System unterworfen ist. Geht man jetzt zu der Grenzfläche, und $(x_1\, y_1\, z_1)$ mit $(x_2\, y_2\, z_2)$ in dem Punkte $(x_0\, y_0\, z_0)$ zusammenfallen lässt, erhält man:

$$(3\,\mathrm{a})\quad \left\{\begin{aligned} & d\pi = dp - dp_0 = -(\varrho - \varrho_0)\left(\frac{\partial U(x_0 y_0 z_0)}{\partial x}\,dx + \frac{\partial U(x_0 y_0 z_0)}{\partial y}\,dy + \frac{\partial U(x_0 y_0 z_0)}{\partial z}\,dx\right) \\ & \frac{\partial \psi(x_0 y_0 z_0)}{\partial x}\,dx + \frac{\partial \psi(x_0 y_0 z_0)}{\partial y}\,dy + \frac{\partial \psi(x_0 y_0 z_0)}{\partial z}\,dz = o \end{aligned}\right.$$

Ausserdem haben wir infolge (2 a) π als Funktion von T, c und p. Die Temperatur wird über das ganze System konstant angenommen, während p und c mit den Koordinaten variiert. Man erhält somit.

$$d\pi = \left(\frac{\partial \pi}{\partial p}\right)_p dc + \frac{\partial \pi}{\partial p} dp$$

Werden die Werten für dc und dp aus den Gleichungen (1) und (2) § 1 eingesetzt, erhält man:

$$(3\text{ b}) \begin{cases} d\pi = -\left[\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_p \frac{\partial c}{\partial n}\frac{1}{K} + \frac{\partial \pi}{\partial p}\varrho\right]\left(\frac{\partial U(x_0 y_0 z_0)}{\partial x}dx + \frac{\partial U(x_0 y_0 z_0)}{\partial y}dy + \frac{\partial U(x_0 y_0 z_0)}{\partial x}dz\right) \\ \frac{\partial \psi(x_0 y_0 z_0)}{\partial x}d1 + \frac{\partial \psi(x_0 y_0 z_0)}{\partial y}dy + \frac{\partial \psi(x_0 y_0 z_0)}{\partial z}dz = 0 \end{cases}$$

Da die beiden Ausdrücke für dieselbe Variation von π der Membrane entlang identisch sein müssen, erhält man als notwendige Bedingung dafür:

$$(4\text{ a}) \qquad \varrho - \varrho_0 = \left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_p \frac{\partial c}{\partial n}\frac{1}{K} + \varrho\frac{\partial \pi}{\partial p}$$

Wählen wir p_0 statt p als Veränderliche erhält man auf ähnliche Weise:

$$(4\text{ b}) \qquad \varrho - \varrho_0 = \left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_{p_0} \frac{\partial c}{\partial n}\frac{1}{K} + \varrho_0\frac{\partial \pi}{\partial p_0}$$

Bei den Gleichungen (4 a) und (4 b) ist eine einfache Verbindung zwischen dem Konzentrationsgradient un der Abhängigkeit des osmotischen Druckes mit dem äusseren Drucke zustande gebracht, eine Verbindung, die gestattet, einer dieser Grössen zu berechnen, wenn die andere bekannt ist. Bei der Entwickelung dieser Formel ist nichts angenommen, das die Allgemeinheit der Lösung beschränkt. Die Flüssigkeit mag auch wohl compressiebel sein. Die Formel wird gelten, insofern überhaupt die Flüssigkeit die Gleichgewichtsbedingung (1. § 1) erfüllt, die für eine ideale Flüssigkeit Geltung hat.

Wir werden hier die Formel zur Berechnung von $\frac{\partial \pi}{\partial p}$ anwenden, da wir ja schon im ersten Abschnitte einen Wert für $\frac{\partial c}{\partial n}$ gefunden haben. Mit Zühülfenahme der Gleichung (10 c) § 1 erhalt man somit:

$$(5) \qquad \frac{\partial \pi}{\partial p} = \frac{\varrho - \varrho_0}{\varrho} - \frac{\varrho_0}{\varrho^2}c(1+c)\frac{\partial \varrho}{\partial c}$$

Der Ausdruck, den wir für die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von dem äusseren Druck auf diese Weise gefunden haben, ist jetzt in voller Übereinstimmung mit der von Planck und Duhem auf anderem Wege gefundenen Gleichungen.

Planck[1] hat das Gesetzt so ausgedrückt:

$$v_0\, dp_0 = v dp$$

v_0 ist das Volumen von 1 gr. Lösungsmittel, v ist der Zuwachs des Volumens einer sehr grossen Quantität der Lösung, wenn 1 gr. Lösungsmittel zugeführt wird. Wird die Gleichung (1) in Betracht genommen erhält man:

$$\frac{\partial \pi}{\partial p} = 1 - \frac{v}{v_0} \tag{6}$$

Um das Verhältnis $\frac{v}{v_0}$ zu finden, wollen wir anstatt eines unendlichen Quantums ein endliches nehmen und eine unendlich kleine Masse des Lösungsmittels zuführen. Wir haben wie früher:

$$V.\varrho. = M_1 n_1 + M_2 n_2$$

Wird von der ersten Komponente eine Masse $M_1\, dn_1 = \varrho_0\, dv_0$ zugeführt erhält man:

$$\frac{dv}{dv_0} = \frac{v}{v_0} = \frac{\varrho_0}{\varrho}\left(1 + \frac{1}{\varrho} c (1 + c) \frac{\partial \varrho}{\partial c}\right) \tag{7}$$

Aus der Gleichungen (6) und (7) ergiebt sich fast unmittelbar die Gleichung (5).

Bei Duhem[2] ist die folgende Formel entwickelt:

$$\frac{P_1 - P}{\Pi_1{}^1 - \Pi} = \frac{u_1(T) - v(c,T) + c(1+c)\frac{\partial v(c,T)}{\partial c}}{v(c,T) - c(1+c.)\frac{\partial v(c,T)}{\partial c}}$$

Der Ausdruck links entspricht ganz was wir $\frac{\partial \pi}{\partial p}$ genannt baben Weiter ist:

$$u_1(T) = \frac{1}{\varrho_0} \quad \text{und} \quad v(c,T) = \frac{1}{\varrho}$$

Wird dies eingesetzt erhält man:

$$\frac{\partial \pi}{\partial p} = \frac{\frac{\varrho}{\varrho_0} - \left(1 + \frac{1}{\varrho} c (1 + c) \frac{\partial \varrho}{\partial c}\right)}{1 + \frac{1}{\varrho} c (1 + c) \frac{\partial \varrho}{\partial c}}$$

[1] Planck: Zeitschrift für physikalische Chemie 43 Pag. 584.
[2] Mécanique Chimique: Tome IV Livre VI, P. 65.

und mit Hülfe der Gleichung (7)

$$\frac{\partial\pi}{\partial p} = \frac{I - \frac{v}{v_0}}{\frac{v}{v_0}}$$

Nun ist indessen $\left(I - \frac{v}{v_0}\right)$ eine sehr kleine Grösse im Vergleich mit der Einheit. Wir können deshalb mit derselben Genauigkeit, wie früher verlangt worden ist, in dem Nenner $\frac{v}{v_0}$ gleich eins setzen, und man erhält die Formel von Planck.

Die Formel (4 a) gilt, wie erwähnt worden ist, unabhängig von der Kompressibilität und unabhängig davon, dass die Molekülarvolumen mit der Konzentration variieren. Bei der Formel von Plauck ist auch die Kontraktion in Betracht gezogen. Von den Gleichungen (4 a), (6) und (7) können wir jetzt umgekehrt den im § I gefundenen Ausdruck für den Konzentrationsgradient herleiten. Hieraus ergiebt sich somit, dass dieser Ausdruck annähernd auch dann Geltung hat, wenn die Molekülarvolumen mit der Konzentration variieren. Wäre die Formel von Duhem als richtig anzusehen, würde man mit Hülfe der Gleichung (4 a) für den Gradient den Ausdruck:

$$\frac{I}{K}\left(\frac{\partial\pi}{\partial c}\right)_p \frac{\partial c}{\partial n} = \frac{(\varrho - \varrho_0)\left(\frac{v}{v_0} - I\right) + \frac{\varrho_0}{\varrho}\, c\,(I + c)\frac{\partial\varrho}{\partial c}}{\frac{v}{v_0}} \quad \text{bekommen.}$$

Für $\frac{v}{v_0} = I$ geht diese Formel in die im § I gefundene über.

Die Abhängigkeit des osmotischen Druckes vom äusseren Drucke ist auch von O. E. Schötz[1] theoretisch behandelt worden. Er kommt zu dem Resultat, dass die Veränderung des Druckes auf beiden Seiten der Membrane, bei der folgende Gleichung verbunden wird:

$$\varrho\, dp = \varrho_0\, dp$$

und somit:

$$\frac{\partial\pi}{\partial p} = \frac{\varrho - \varrho_0}{\varrho}$$

[1] E. O. Schiötz: Über die Abhängigkeit des osmot. Druckes und der Dampfspannung von dem Drucke (Boltzmann-Festschrift 1904 P. 618).

Dieser Wert für $\frac{\partial\pi}{\partial p}$ ist, wie wir sehen, von dem von uns früher gefundenen wesentlich verschieben. Der Grund für die Nichtübereinstimmung ist darin zu suchen, dass Schiötz bei der Entwickelung dieser Formel nicht in Betracht gezogen hat, dass die Konzentration sich mit der Höhe verändert. Dies wird ja, wie wir gesehen haben, der Fall sein. Doch geht es von unser Formel hervor, dass, wenn die Lösung die Eigenschaft hat, dass $\frac{\partial c}{\partial n}$ gleich o ist, so wird für diese besondere Lösung, die von Schiötz entwickelte Formel, Geltung haben.

Wir werden zuletzt ein Paar Bemerkungen hinsichtlich der Variation des osmotischen Druckes mit der Konzentration machen. Um die Wirkung der Konzentration zu untersuchen, können wir uns denken, dass diese verändert wird, während die Temperatur konstant gehalten wird; aber noch kann die Änderung der Konzentration unter zwei verschiedenen Bedingungen vor sich gehen.

Entweder kann der Druck in der Lösung konstant gehalten werden; wir bekommen dann das Variationsverhältnis, das wir mit $\left(\frac{\partial\pi}{\partial c}\right)_p$ bezeichnet haben; oder wir können, was gewöhnlich der Fall ist, den Druck über dem Lösungsmittel konstant halten und wir bekommen $\left(\frac{\partial\pi}{\partial c}\right)_{p_0}$.

Wir können jetzt zeigen, dass diese zwei Grössen gewöhnlich von einander verschieden sein müssen. Werden die Gleichungen (4 a) und (4 b) subtrahiert, ergiebt sich:

$$\left[\left(\frac{\partial\pi}{\partial c}\right)_p - \left(\frac{\partial\pi}{\partial c}\right)_{p_0}\right]\frac{1}{K}\frac{\partial c}{\partial n} = \varrho_0\frac{\partial\pi}{\partial p_0} - \varrho\frac{\partial\pi}{\partial p}$$

Wir werden jetzt voraussetzen, dass $\frac{\partial c}{\partial n}$ einen endlichen Wert hat, was auch allgemein der Fall ist. Die hinreichende und notwendige Bedingung dafür, dass $\left(\frac{\partial\pi}{\partial c}\right)_p$ gleich $\left(\frac{\partial\pi}{\partial c}\right)_{p_0}$ ist, ist dann, dass:

(8) $$\varrho_0\frac{\partial\pi}{\partial p_0} = \varrho\frac{\partial\pi}{\partial p} \text{ ist.}$$

Diese Gleichung (8) wird indessen gewöhnlich nicht erfüllt sein. Um dies zu beweisen, wollen wir annehmen, dass wir den Druck auf beiden

Seiten so vergrössern, dass das Gleichgewicht nicht gestört wird. Man vergrössert also die Drücke ohne sich der Membrane entlang zu bewegen. Die Ausführung einer solchen Druckänderung kann z. B. geschehen, indem wir diejenige, — an der Fig. 4 angedeutete — Vorrichtung benutzen. Unter dieser Voraussetzung erhält man:

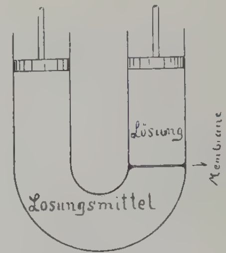


Fig. 4.

$$d\pi = dp - dp_0 = \frac{\partial \pi}{\partial p} dp = \frac{\partial \pi}{\partial p_0} dp_0$$

dies ergiebt somit:

$$\frac{\partial \pi}{\partial p_0} = \frac{\partial \pi}{\partial p}\left(1 + \frac{\partial \pi}{\partial p_0}\right)$$

Würde auch Gleichung (8) erfüllt sein, müsste man

$$\frac{\varrho}{\varrho_0}\frac{\partial \pi}{\partial p} = \frac{\partial \pi}{\partial p}\left(1 + \frac{\varrho}{\varrho_0}\frac{\partial \pi}{\partial p}\right) \quad \text{haben.}$$

Damit diese Gleichung erfüllt sein soll, müssen wir haben, dass entweder

$$\frac{\partial \pi}{\partial p} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \pi}{\partial p} = \frac{\varrho - \varrho_0}{\varrho}$$

Die erste dieser Gleichungen besagt, dass der osmotische Druck unabhängig vom äusseren Drucke ist, was gewöhnlich nicht der Fall sein wird.

Die zweite Gleichung kann infolge (4 a) nur dann erfüllt sein, wenn $\frac{\partial c}{\partial n}$ gleich 0 ist; dies steht aber im Widerspruch mit unserer Voraussetzung. Hätten wir indessen mit einem solchen besonderen Falle zu thun, so würden wir erhalten:

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_p - \left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_{p_0} = \frac{0}{0}$$

Dies ist scheinbar ein unbestimmter Ausdruck, der doch durch den Grenzwert

$$\text{K. Lim.} \left(\frac{\varrho_0 \frac{\partial \pi}{\partial p_0} - \varrho \frac{\partial \pi}{\partial p}}{\frac{\partial c}{\partial n}}\right)_{\frac{\partial c}{\partial n} = 0} \quad \text{bestimmt ist.}$$

Wir kommen somit zu dem, für die Theorie des osmotischen Druckes sehr wichtigen Resultat, dass die Variation dieses Druckes mit der Konzentration eine verschiedene sein wird, je nachdem der Druck auf der Lösung oder auf dem Lösungsmittel während der Variation konstant gehalten wird.

Gedruckt 12. November 1906.

3